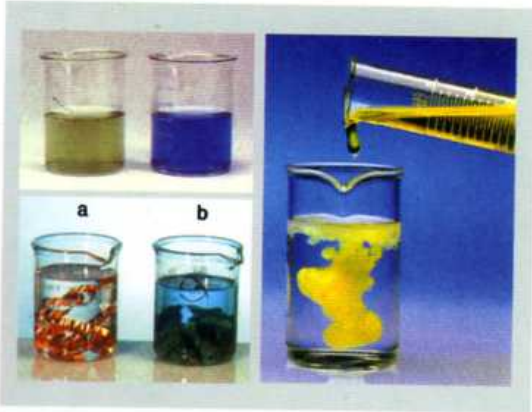
مشري فايق

العلوم الفيزيائية 3

تطور جملة كيميائية

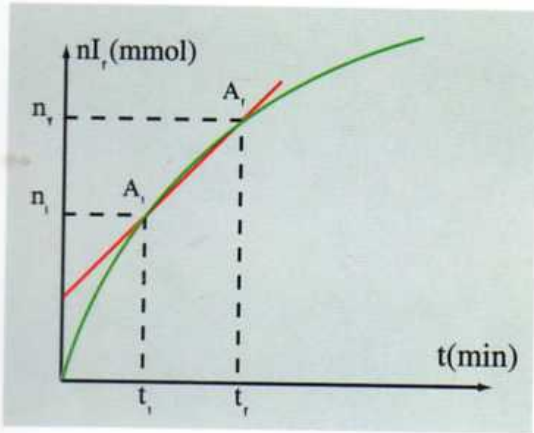
■ التحول الكيميائي

- **سريعا أو لحظيا**. إذا كان تطور الجملة يصل إلى حالته النهائية مباشرة عند التلامس بين المتفاعلات. $t(ms\ ,\mu s)$
- **بطيئا**. إذا كان تطور الجملة يدوم عدة ثواني إلى عدة دقائق.
- **لا متناهي البطء**. إذا كان التطور يدوم عدة أيام أو عدة أشهرأو عدة أعوام أو عدة قرون.



■ سرعة التفاعل

- **سرعة تشكل النوع A**. $V_A = \frac{dn}{dt} = \frac{n-n_0}{t}$
- **السرعة المتوسطة لتشكل النوع A** $V_{Am} = \frac{\Delta n}{\Delta t} = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1}$



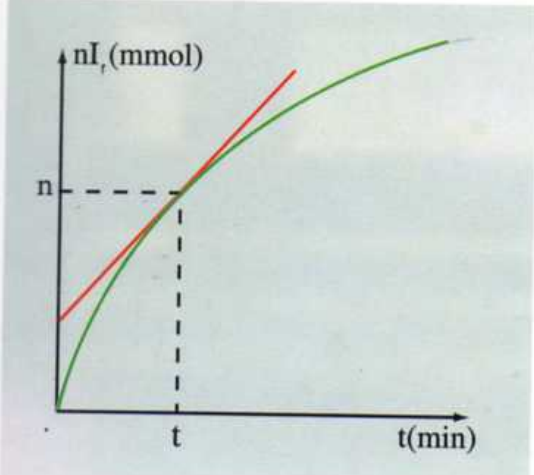
- **السرعة الحجمية للتفاعل في وسط مائي حجمه V**

$V = \frac{1}{v}\frac{dx}{dt} = \frac{1}{v}\frac{(x-x_0)}{t}$ $\quad V_A = \frac{d[A]}{dt} = \frac{[A]-[A_0]}{t}$

- **سرعة التفاعل** $V = \frac{dx}{dt}$

تمثل بيانيا ميل المماس للمنحنى عند اللحظة t.

حيث x يمثل تقدم التفاعل



- **سرعة اختفاء النوع D** $V_D = -\frac{dn_D}{dt}$
- **السرعة الحجمية لاختفاء D**

$V_A = -\frac{d[D]}{dt} = -\frac{[D]-[D_0]}{t} = -\frac{1}{V}\frac{dx}{dt}$

■ الثنائية (مرجع/ مؤكسد)

تفاعل الأكسدة والإرجاع هو تفاعل يحدث بين المؤكسد للثنائية والمرجع لثنائية أخرى ويتم فيه انتقال الإلكترونات من المرجع إلى المؤكسد.

$$(Red_1 \rightarrow Ox_1 + n_1 e^-) \times n_2$$
$$(Ox_2 + n_2 e^- \rightarrow Red_2) \times n_1$$

$$n_2 Red_1 + n_1 Ox_2 \rightarrow n_2 Ox_1 + n_1 Red_2$$

■ الناقلية الكهربائية

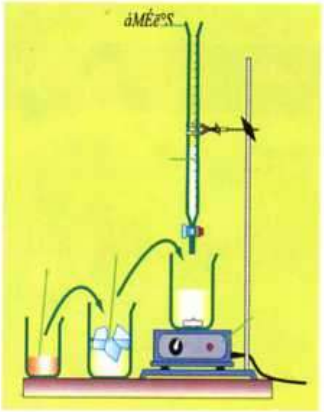
$$\text{Siemens} \quad G = \frac{I}{U} = \sigma \frac{s}{\ell}$$

I: A ، U: V ، σ: S ، s: m^2 ، ℓ: m

$$\sigma = (\lambda_{x^-} + \lambda_{x^+})\, C$$

λ_{x^-} : $S.m^2.mol^{-1}$ ، C: $mol.m^{-3}$

■ متابعة تحول كيميائي عن طريق المعايرة



- معايرة نوع كيميائي في محلول مائي هو تعيين تركيزه المولي في هذا المحلول.
- في عملية المعايرة وعند التكافؤ، المتفاعل المعايِر والمتفاعل المعايَر يتفاعلان كليا.

معادلة التفاعل الكيميائي المنمذج للمعايرة

$$I_{2\,(aq)} + 2S_2O_3^{2-} = 2I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$$

	$I_{2\,(aq)}$	$+ 2S_2O_3^{2-}$	$= 2I^-_{(aq)}$	$+ S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$
الحالة الابتدائية	$n_0\,(I_2)$	$n_0\,(S_2O_3^{2-})$	0	0
الحالة الانتقالية	$n_0 - x$	$n_0 - 2x$	$2x$	x
حالة التوازن	$n_0 - x_e$	$n_0 - 2x_e$	$2x_e$	x_e

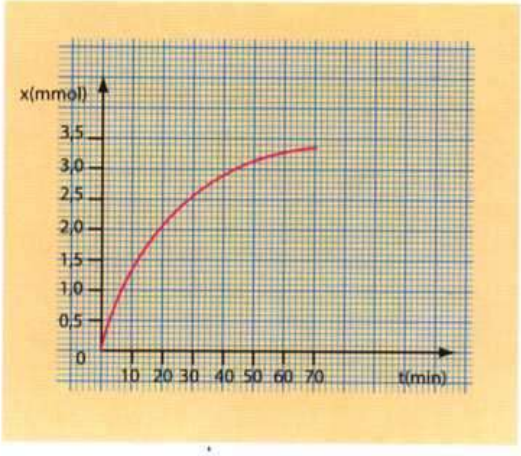
عند التكافؤ :

$$\begin{cases} n_0\,(S_2O_3^{2-}) - 2x_e = 0 \\ n_0\,(I_2) - x_e = 0 \end{cases}$$

$$x_e = \frac{n_0\,(S_2O_3^{2-})}{2} = n_0\,(I_2)$$

$$n_0\,(I_2) = \frac{n_0\,(S_2O_3^{2-})}{2} = \frac{C_3V_e}{2}$$

تعيين التقدم x إنطلاقا من عدد مولات المتفاعلات أو النواتج



■ متابعة تطور جملة كيميائية

يسمح التقدم x لتفاعل كيميائي (مقدرا بـ mol) بمتابعة تطور التحول الكيميائي. خلال تفاعل تام، التقدم الأعظمي يوافق الاختفاء الكلي للمتفاعل المحد.

إنشاء جدول التقدم

	التقدم	المتفاعلات		النواتج	
		$aA + bB \rightarrow cC + dD$			
الحالة الابتدائية	0	$n_1(A)$	$n_2(B)$	0	0
الحالة الانتقالية	x	$n_1(A)-ax$	$n_2(A)-bx$	cx	dx
الحالة النهائية		$n_1(A)-ax_{max}$	$n_2(A)-bx_{max}$	cx_{max}	dx_{max}

أهم المعادلات المتفاعلات الكيميائية (السريعة والبطيئة والبطيئة جدا)

■ **التحولات السريعة** (محلول برمنغنات البوتاسيوم) مع كبريتات الحديدي الثنائي:

معادلة الإرجاع $MnO_4^-{}_{(aq)} + 8H^+{}_{(aq)} + 5e^- = Mn^{2+}{}_{(aq)} + 4H_2O \quad (MnO_4^-/Mn^{2+})$

معادلة الأكسدة $5\times(Fe^{2+}{}_{(aq)} = Fe^{3+}{}_{(aq)} + 1e^-) \quad (Fe^{3+}/Fe^{2+})$

المعادلة الإجمالية $MnO_4^-{}_{(aq)} + 8H^+{}_{(aq)} + 5Fe^{2+}{}_{(aq)} = Mn^{2+}{}_{(aq)} + 5Fe^{3+}{}_{(aq)} + 4H_2O$

■ **التحولات البطيئة**

معادلة الإرجاع: بيرروكسود بكبرتات الصوديوم $S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} + 2e^- = 2SO_4^{2-}{}_{(aq)} \quad (S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-})$

معادلة الأكسدة: $2I^-{}_{(aq)} = 2I_{(aq)} + 2e^- \quad (I_{2(aq)}/I^-{}_{(aq)})$

المعادلة الإجمالية: $2I^-{}_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} = I_2 + 2SO_4^{2-}{}_{(aq)}$

■ **التحول الكيميائي البطيء جدا** $MnO_4^-{}_{(aq)} + 4H^+{}_{(aq)} + 3e^- = MnO_{2(s)} + 2H_2O_{(l)}$

$2H_2O_{(l)} = O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^-$

معادلة التفاعل المندمج: $4MnO_4^-{}_{(aq)} + 4H^+{}_{(aq)} = 4MnO_{2(s)} + 3O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)}$

معادلة الماء الأوكسجيني: $H_2O_{2\,(aq)} + 2H^+{}_{(aq)} + 2e^- = 2H_2O_{(l)}$

$H_2O_{2\,(aq)} = O_{2(g)} + 2H^+{}_{(aq)} + 2e^-$

معادلة إرجاع بكرومات البوتاسيوم إلى شاردة كروم:

$Cr_2O_7^{2-}{}_{(aq)} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+}{}_{(aq)} + 7\,H_2O$

■ مراقبة الحالة النهائية

جدول التقدم لتفاعل الأسترة

	$R\text{-}COOH$	$+ R'\text{-}OH$	$= R\text{-}COOR'$	$+ H_2O$
الحالة الابتدائية	n_0	0	0	0
الحالة النهائية	$n_0 - X_f$	$n_0 - X_f$	X_f	X_f

● مردود الأسترة

في حالة مزيج ابتدائي متساوي كمية المادة (متساوي المولات) من الحمض الكربوكسيلي والكحول فإن مردود الأسترة يتعلق بصنف الكحول المستعمل.

$$r_{\text{استرة}} = \frac{X_f}{X_{max}} = \frac{n}{n_0} = \frac{\text{كمية مادة الكحول أو الحمض المتفاعل}}{\text{الكمية الابتدائية للحمض أو الكحول}} = \text{مردود الأسترة}$$

● مردود إماهة الأسترة

$$r'_{\text{إماهة}} = \frac{X_f}{X_{max}} = \frac{n}{n_0} = \frac{\text{كمية المادة للأستر أو للماء المتفاعل}}{\text{الكمية الابتدائية للأستر أو الماء}} = \text{مردود إماهة الأسترة}$$

● ثابت التوازن K

في حالة مزيج تفاعل الأسترة :

$$K = \frac{[\text{الأستر}]_f \quad [\text{الماء}]_f}{[\text{الحمض}]_f \quad [\text{الكحول}]_f}$$

$$K = \frac{n_{\text{الأستر}} \quad n_{\text{الماء}}}{n_{\text{الحمض}} \quad n_{\text{الكحول}}}$$

مراقبة سرعة تفاعل الأسترة (أو إماهة الأسترة)

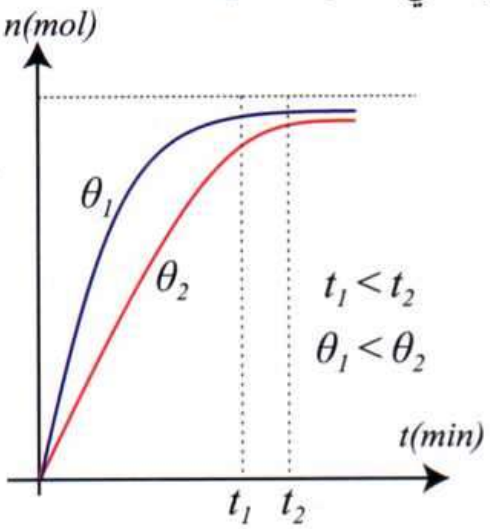
تتزايد سرعة التفاعل دون تغيير المردود :

- إذا زادت درجة الحرارة
- إضافة قطرات من حمض الكبريت المركز H_2SO_4 (زيادة شوارد H^+)

● مراقبة مردود التفاعل

يزداد مردود التفاعل في الحالات التالية

- المزيج الابتدائي غير متساوي كمية المادة.
- إجراء تفاعل الأستر بكلور الإسيل بدل الحمض الكربوكسيلي يجعل التفاعل تاما.



كليك للنشر
ClicEdition

حي الكتبان، عمارة أ، مدخل 10 محل 23، المحمدية، الجزائر.
الهاتف: 15 00 82 96 37 / 021 82 96 37 / 021، الناسوخ: 37 96 82 021.
البريد الإلكتروني: clicedition@gmail.com

Dl : 2008 - 541
2008 - 061

تحولات الأسترة وإماهة الأسترة

■ تفاعل الأسترة

تفاعل الأسترة هو تفاعل حمض كربوكسيلي ضعيف مع كحول فينتج أستر وماء حسب معادلة التفاعل التالية :

أستر + ماء = كحول + حمض كربوكسيلي

الصيغة الجزيئية نصف المفصلة للأستر هي :

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O-H}{|}}{C}}+R'-OH = R-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O-R'}{|}}{C}}+H_2O$$

الصيغة الجزيئية المجملة للأستر هي : $C_nH_{2n}O_2$ مع $n \geq 2$

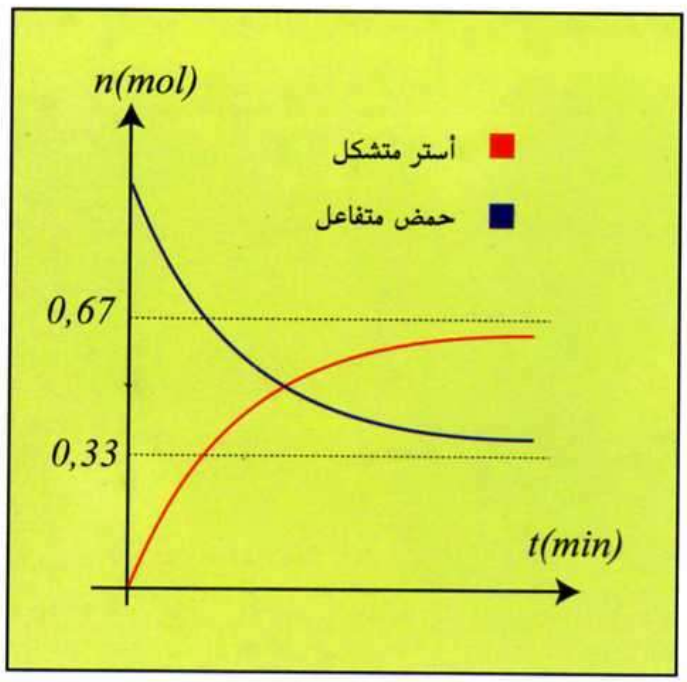
تفاعل إماهة الأسترة هو تفاعل أستر مع ماء فينتج حمضا كربوكسيليا و كحولا.

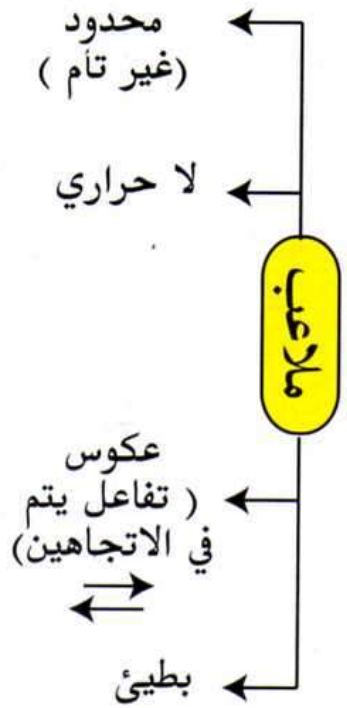
كحول + حمض كربوكسيلي = أستر + ماء

$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O-R'}{|}}{C}}+H_2O = R-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O-H}{|}}{C}}+R'-OH$$

● خصائص تفاعلي الأسترة و إماهة الأسترة

يمكن ان نجمع هذه الخصائص في كلمة «**ملاعب**»





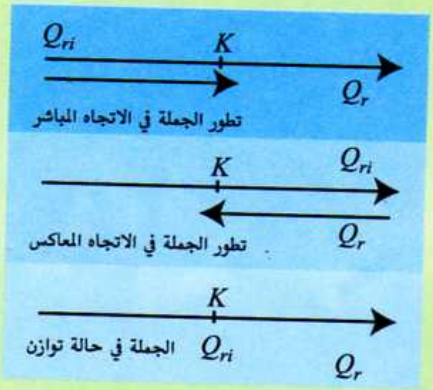
■ التطور التلقائي لجملة كميائية

إذا كان:

$Q_r < k$ تتطور الجملة في الإتجاه المباشر للتفاعل.

$Q_r > k$ تتطور الجملة في الإتجاه المعاكس للتفاعل.

$Q_r = k$ لا تتطور الجملة، حالتها في توازن كيميائي.



■ التحول التلقائي

تحول يحدث عفويا ويمكن أن يكون بتحويل الكتروني مباشر أو غير مباشر.

يتشكل العمود من نصفين، ومن وصلة كهروكيميائية ويتميز بقوة محركة كهربائية عند اشتغال العمود يتولد تيار كهربائي في الدائرة الخارجية بسبب تحويل الكتروني غير مباشر بين المرجع والمؤكسِد.

كمية الكهرباء التي ينتجها العمود خلال م

$$Q = I\,\Delta t = z\,.\,x\,.\,F$$

عندما تصل الجملة الكيميائية إلى حالة التوا عن الإشتغال $I=0$.

● متابعة تحول كيميائي عن طريق قياس الناقلية

الماء والإيثانول $+2$ كلور 2 مثيل بروبان: حسب المعادلة:

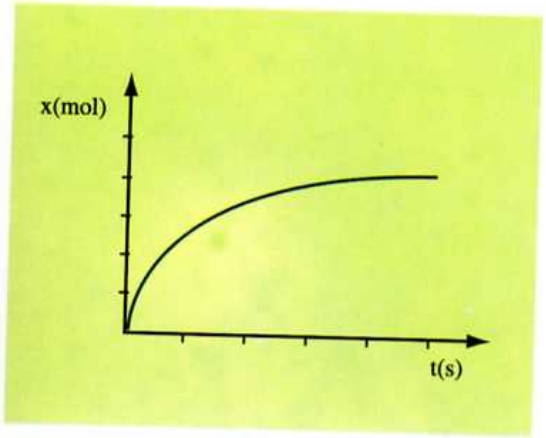
$$R\,Cl_{(aq)} + H_2O_{(l)} = R\,Oh_{(aq)} + H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

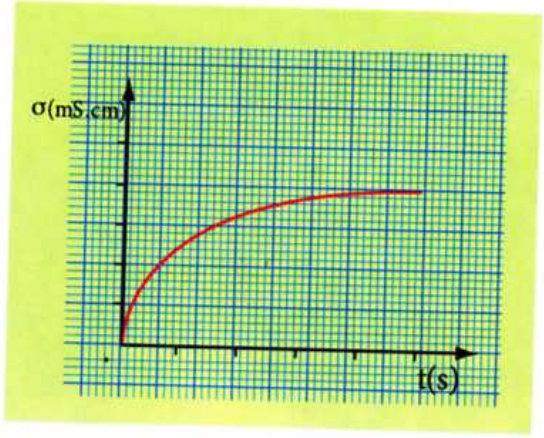
الحالة الابتدائية	n_0	بزيادة	0	0	0
الحالة الانتقالية	$n_0 - x(t)$	بزيادة	$x(t)$	$x(t)$	$x(t)$
الحالة النهائية	0	بزيادة	x_f	x_f	x_f

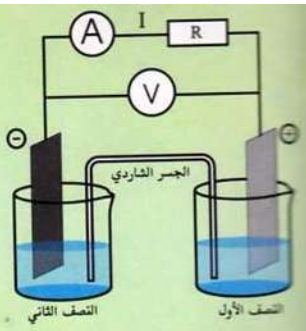
- $x_f = n_0 \Rightarrow [H^+](t) = [Cl^-](t) = \dfrac{x(t)}{V}$
- $\sigma(t) = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-})\,\dfrac{x(t)}{V}$
- $\sigma_f = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-})\,\dfrac{n_0}{V}$

إن قياس الناقلية النوعية لوسط تفاعلي يسمح بالمتابعة المستمرة لتقدم التفاعل خلال تطور جملة كيميائية

$$\frac{\sigma(t)}{\sigma_f} = \frac{x(t)}{n_0} \Rightarrow x(t) = \frac{n_0}{\sigma_f}\,\sigma(t)$$



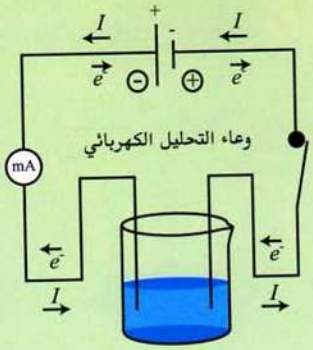




ومن أجل تقدم $x(mol)$ هي

فإن العمود يتوقف $Q_{rf} =$

■ التحول القسري



التحول القسري تحول مفروض بواسطة طاقة خارجية.

التحليل الكهربائي لمتحلل شاردي (محلول أو مصهور) تحول قسري.

عند المصعد (القطب +) تحدث أكسدة وعند المهبط (القطب –) يحدث إرجاع.

خلال عملية التحليل الكهربائي يترسب معدن أو ينطلق غاز.

يمكن استغلال عملية التحليل الكهربائي صناعيا من أجل إنتاج معدن، تنقية معدن، تغطية جسم بواسطة معدن أو إنتاج غاز....

مراقبة تحول كيميائي

تفاعل الأسترة وتفاعل إماهة الإستر يحدثان في نفس الوقت في تحول الأسترة أو في تحول إماهة الأستر، يمكن نمذجة تحول الأسترة بالتفاعل ذي معادلة:

$$R-\underset{\underset{O-H}{|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}} + R'-OH = H_2O + R-\underset{\underset{O-R'}{|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}}$$

تحول الاسترة (أو تحول إماهة الأستر) بطيء؛ غير تام، لا حراري بحيث عند الحالة النهائية، تكون حالة الجملة في توازن كيميائي.

من أجل مزيج ابتدائي متكافئ في كمية المادة إن مردود الأسترة لا يتعلق بالحمض المستعمل ولكن يتعلق بصنف الكحول:

– إذا كان الكحول أوليا r (أسترة) = 67 %
أي r (إماهة) = 33 %

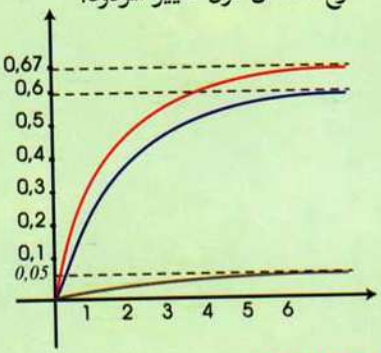
– إذا كان الكحول ثانويا r (أسترة) = 60 %
أي r (إماهة) = 40 %

– إذا كان الكحول ثلاثيا r (أسترة) = 5 %
أي r (إماهة) = 95 %

■ مراقبة سرعة تفاعل الأسترة (أو إماهة الإستر)

– ارتفاع درجة الحرارة يسرّع التفاعل دون تغيير المردود.

– الشوارد تسرّع التفاعل دون تغيير المردود.



مراقبة مردود التحول

■ استعمال مزيج ابتدائي غير متكافئ في كمية المادة يحسّن مردود التفاعل.

■ حذف الاستر (أو الماء) المتشكل خلال تحول الأسترة، يجعل التحول تاما.

■ استعمال كلور الأسيل $RCOCl$، بدل الحمض الكربوكسيلي، يجعل التحول تاما.

لحذف الأستر المتشكل، نضيف إلى الوسط التفاعلي محلول لأساس قوي، فيحدث تفاعل يسمى تفاعل التصبّن (إذا كان الاستر نوعا دهنيا، نحصل على صابون)